

METALLIC MATERIAL HAVING PHOTOCATALYTIC FUNCTION AND PRODUCING METHOD THEREOF

Patent number: JP2001303296

Publication date: 2001-10-31

Inventor: INOUE HIROTSUGU; BABA AKIRA; FUJIWARA NORIHIKO

Applicant: CHUKIN KK

Classification:

- **international:** C25D11/18; B01J21/06; B01J35/02; B32B15/01;
C25D11/02; C25D11/04

- **european:**

Application number: JP20000123580 20000425

Priority number(s): JP20000123580 20000425

Abstract of JP2001303296

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a metallic material showing photocatalysis action when subjected to ultraviolet irradiation and a producing method thereof. **SOLUTION:** A porous metallic coating film having a porous structure is disposed on the surface of the metallic material of aluminium, etc., and titanium oxide catalyst powder having photocatalytic function is deposited on the surface of the porous metallic coating film and the inner parts of narrow pores existing in the coating film. Therein, preferably, the thickness of the porous metallic coating film is 1-50 &mu m, pore size of narrow pores in the coating film is 0.01-50 &mu m and particle size of titanium oxide catalyst powder is 1-100 nm. This producing method is composed of (a process A) in which the metallic base material is subjected to anodic oxidation in an electrolyte bath and the porous metallic coating film having a porous structure is formed on the substrate surface, (a process B) in which the titanium oxide catalyst powder having photocatalytic function is dispersed in a silicone containing coating material and the gained dispersed liquid is applied on the surface of the metallic coating film and, thereafter, (a process C) in which baking is performed at a temperature 200-500 deg.C.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-303296

(P2001-303296A)

(43)公開日 平成13年10月31日(2001.10.31)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコト*(参考)
C 2 5 D 11/18	3 0 8	C 2 5 D 11/18	3 0 8 4 F 1 0 0
	3 1 3		3 1 3 4 G 0 6 9
B 0 1 J 21/06		B 0 1 J 21/06	M
	35/02		J
B 3 2 B 15/01		B 3 2 B 15/01	K

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 7 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2000-123580(P2000-123580)

(71)出願人 500191314

株式会社中金

京都府京都市南区吉祥院新田式ノ段町11番地

(72)発明者 井上 裕嗣

京都府久世郡久御山町大字佐山小字新開地
51番地 株式会社中金久御山工場内

(72)発明者 馬場 昭

京都府久世郡久御山町大字佐山小字新開地
51番地 株式会社中金久御山工場内

(74)代理人 100068032

弁理士 武石 靖彦 (外2名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 光触媒機能を有する金属基材及びその製造方法

(57)【要約】

【目的】 染外線照射を受けた際に光触媒作用を示す金属基材、及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 アルミニウム等の金属基材の表面に、多孔性構造を有する多孔性金属被膜が設けられており、この多孔性金属被膜の表面及び当該被膜に存在する細孔の内部に、光触媒機能を有する酸化チタン触媒粉末が担持されている。この際、多孔性金属被膜の厚さが1~50μmで、当該被膜における細孔の孔径が0.01~50μmで、酸化チタン触媒粉末の粒径が1~100nmであることが好ましい。本製法は、金属基材を電解質浴中で陽極酸化させて、基材表面に多孔性構造を有する多孔性金属被膜を形成させ(工程A)、光触媒機能を有する酸化チタン触媒粉末をシリコーン含有塗料中に分散させ、得られた分散液を上記金属被膜の表面に塗布し(工程B)、その後、200~500°Cの温度で焼結を行う(工程C)。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属基材の表面に、多孔性構造を有する多孔性金属被膜が設けられており、前記多孔性金属被膜の表面及び当該多孔性金属被膜に存在する細孔の内部に、光触媒機能を有する酸化チタン触媒粉末が担持されていることを特徴とする光触媒機能を有する金属基材。

【請求項2】 前記多孔性金属被膜の厚さが1～50μmで、しかも当該多孔性金属被膜における細孔の孔径が0.01～50μmであり、前記酸化チタン触媒粉末の粒径が1～100nmであることを特徴とする請求項1記載の、光触媒機能を有する金属基材。

【請求項3】 金属基材を電解質浴中で陽極酸化することにより、当該金属基材表面に、多孔性構造を有する多孔性金属被膜を形成させる工程A、光触媒機能を有する酸化チタン触媒粉末をシリコーン含有塗料中に分散させ、得られた分散液を前記多孔性金属被膜の表面に塗布する工程B、前記工程Bで得られた金属基材を、200～500℃の温度で焼結する工程Cとを含むことを特徴とする、光触媒機能を有する金属基材の製造方法。

【請求項4】 前記工程Bにおいて使用されるシリコーン含有塗料が、アルキルシリケート類とアルコキシラン類と有機系樹脂とを含むものであることを特徴とする請求項3に記載の、光触媒機能を有する金属基材の製造方法。

【請求項5】 前記工程Aにおいて形成される多孔性金属被膜の厚さが1～50μmで、しかも当該多孔性金属被膜における細孔の孔径が0.01～50μmであり、前記工程Bで使用される酸化チタン触媒粉末の粒径が1～100nmであることを特徴とする請求項3又は4記載の、光触媒機能を有する金属基材の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、光照射を受けた際に触媒機能を発揮する金属基材及び、このような金属基材の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】これまでに、光を吸収して触媒反応を起こす光触媒として、酸化チタン(TiO_2)や酸化亜鉛(ZnO)などの酸化物半導体が知られており、高分子材料の酸化劣化や有機化合物の合成などへの応用も進められている。しかしながら、市販の酸化チタン触媒を一般的なコーティング剤中に添加、分散させても、均質な分散液が得られないという問題点があり、又、このような分散液を塗布して得られるコーティング層においては、酸化チタン触媒がコーティング層中に埋没されて、光触媒機能の著しい低下が起こるという問題点もあり、充分な光触媒機能を維持したままで、酸化チタンを基材上に担持させた製品は提案されていないのが現状である。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、充分な光触媒機能が発揮される状態で酸化チタン触媒が金属基材上に担持されており、光照射(特に400nm以下の波長の紫外線照射)を受けた際に光触媒作用を示し、殺菌効果、脱臭効果、汚染物質の分解などの機能を発揮する金属基材を提供することを課題とするものである。又、本発明は、このような機能を有する金属基材を製造するための方法を提供することを課題とするものである。

【0004】このような課題は、多孔性構造を有する金属基材表面に、触媒機能を有する酸化チタン触媒をシリコーン含有塗料に分散させて塗布し、これを所定温度で焼結し、酸化チタン触媒を基材上に担持させることにより解決することができ、このようにして得られた表面は、非常に優れた触媒機能を発揮する。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明の光触媒機能を有する金属基材は、金属基材の表面に、多孔性構造を有する多孔性金属被膜が設けられており、前記多孔性金属被膜の表面及び当該多孔性金属被膜に存在する細孔の内部に、光触媒機能を有する酸化チタン触媒粉末が担持されていることを特徴とする。

【0006】又、本発明は、前記の特徴を有する光触媒機能を有する金属基材において、前記多孔性金属被膜の厚さが1～50μmであり、しかも当該多孔性金属被膜における細孔の孔径が0.01～50μmであり、前記酸化チタン触媒粉末の粒径が1～100nmであることを特徴とするものである。

【0007】更に、本発明は、前記の光触媒機能を有する金属基材を製造するための方法でもあり、当該方法は、金属基材を電解質浴中で陽極酸化させることにより、当該金属基材表面に、多孔性構造を有する多孔性金属被膜を形成させる工程A、光触媒機能を有する酸化チタン触媒粉末をシリコーン含有塗料中に分散させ、得られた分散液を前記多孔性金属被膜の表面に塗布する工程B、前記工程Bで得られた金属基材を、200～500℃の温度で焼結する工程Cとを含むことを特徴とする。

【0008】又、本発明は、前記の特徴を有する製造方法において、前記工程Bにおいて使用されるシリコーン含有塗料が、アルキルシリケート類とアルコキシラン類と有機系樹脂とを含むものであることを特徴とするものである。

【0009】又、本発明は、前記の特徴を有する製造方法において、前記工程Aにおいて形成される多孔性金属被膜の厚さが1～50μmで、しかも当該多孔性金属被膜における細孔の孔径が0.01～50μmであり、前記工程Bで使用される酸化チタン触媒粉末の粒径が1～100nmであることを特徴とするものである。

【0010】

【発明の実施の形態】まず、本発明の光触媒機能を有する金属基材について説明する。本発明における多孔性金

属被膜は、金属基材を電解質浴中で陽極酸化（プラズマセラミックコート処理）させることにより形成されたものであり、この多孔性金属被膜（多孔質化された表面層）には、その内部及び表面に多数の小さな空隙（細孔）が存在している。本発明では、金属基材上に設けられる多孔性金属被膜が、一定以上の空隙、即ち、光触媒機能を発揮するのに充分な量の酸化チタン触媒粉末が担持できる細孔が存在する多孔性構造を有していれば良いが、被膜厚さとしては1～50μmが好ましく、細孔の孔径としては0.01～50μmが好ましい。尚、金属基材の材質としては、アルミニウム、マグネシウム、チタンなどが適しているが、これらに限定されるものではなく、その形状についても板状体に限定されず、種々の立体形状であっても良い。板状の金属基材の場合、もちろん、上記の多孔性金属被膜を片面に有していても表裏両面に有していても良い。

【0011】一方、上記の多孔性金属被膜の表面及び細孔の内部（内壁面）に担持される酸化チタン触媒粉末は、細孔内部に入り得る大きさ、即ち、細孔径よりも粒径の小さいものであれば良く、使用目的に応じて、光触媒として市販されているものが広く利用可能であるが、一般的には粒径が1～100nmであるものが好ましい。尚、この酸化チタン触媒粉末は、特定の波長の光を吸収することにより励起が起こって触媒活性を示すものであれば良く、このような触媒粉末が表面の多孔性金属被膜に担持された構造を有する本発明の金属基材は、殺菌作用、脱臭作用、汚染物質分解作用を示し、例えば外壁材などに利用した場合には、大気環境中の窒素酸化物や硫黄酸化物を除去したり、水中の有機塩素化合物などの汚染物質を除去するのに作用効果をもたらす。本発明の金属基材にあっては、上記の酸化チタン触媒粉末が、多孔性金属被膜の表面上だけでなく、多孔性金属被膜に存在する多数の細孔の、少なくとも一部の内壁面に付着した状態で担持されれば良く、多孔性金属被膜の表面から、被膜厚さの約40%程度まで、好ましくは被膜厚さの約80%程度にまで達するようにして、均一に触媒が細孔内に入り込んだ構造となっている。

【0012】次に、前述の金属基材を製造するための本発明の製法について説明する。本発明の製法における第1の工程Aでは、まず最初に、アルミニウム、マグネシウム、チタンなどの金属基材の表面に多孔性金属被膜を形成させるが、これら金属の表面を多孔性構造とする際には、金属表面上に比較的大きな間隙を形成させるのに適した電解質浴中の陽極酸化法が用いられ、例えば日本国特許第1839310号に記載されるプラズマ電解法（ほう酸又は硫酸アニオンと、リン酸及びフッ素又は塩素イオンとを含有する、pH5～11の低アルカリ水性浴を用いた陽極酸化法）や、日本国特許第2912101号に記載されるプラズマ電解法（塩化物を含まない電解質浴中で、特定のpH範囲、浴温度にて、電位が最

終値に到達するまで一定の電流密度を維持する陽極酸化法）などが使用できる。

【0013】そして、第2の工程Bにおいては、光触媒機能を有する酸化チタン触媒粉末をシリコーン含有塗料中に分散させて得た分散液を、工程Aによって形成した多孔性金属被膜の表面に塗布するが、この際に使用する塗料としては、バインダーとしての種々の樹脂（アクリル樹脂、シリケート樹脂、ウレタン樹脂など）の他に、シリコーンバインダーを共存させたものが使用される。本発明では、シリコーンバインダーを配合することによって、後で行われる焼結の際に有機成分の分解が起こり易くなり、その結果、光触媒効果がより一層高まる。この場合において、シリコーンを含まずに酸化チタン触媒だけを含む塗料を用いると、金属基材への塗膜面密着性が劣ったものになるという問題も生じる。本発明では、上記分散液を塗布する際の方法が特に限定されるものではなく、スプレー法、浸漬法、刷毛塗り法等の方法で、金属基材表面に形成された多孔性金属被膜の細孔（空隙）内に分散液が侵入できれば良く、細孔の奥深くまで分散液を含浸させるために、振動、超音波などをを利用して塗布を行っても良い。

【0014】この工程Bで使用されるシリコーン含有塗料は、市販のアクリル樹脂系塗料中に、市販のシリコーン化合物（例えばテトラメトキシシランやテトラエトキシシランなどの部分加水分解重締合物）を添加、混合して得られたもので良いが、特開平10-251597号に記載される無機・有機複合系被覆組成物が特に好ましい。この被覆組成物は、特定のシリコーンオリゴマー（アルキルシリケート類）を有機溶媒中で加水分解させて得られたシリカ系微粒子と、アルコキシシラン類を有機溶媒中で加水分解させて得られた加水分解縮合物と、アクリル系樹脂などの有機系樹脂とを含有するものであり、塗料溶液の状態では3成分が均一に存在していたものが塗膜形成時には無機物層と有機物層とに相分離を起こして2層構造が形成されるという特性を有している。又、上記の3成分を含む組成物の場合には、特別な前処理を行わなくても市販の酸化チタン触媒粉末を一般的手法により均質に分散することができるという利点もある。

【0015】本発明では、工程Bにおいて、光触媒機能を発揮するのに充分な量の酸化チタン触媒粉末が金属基材上の多孔性金属被膜表面に塗布されれば良く、上記分散液の塗布量が特に限定されるものではない。又、工程Bにて使用される分散液中の酸化チタン触媒の含有量も、触媒粉末の粒径や、塗布方法に応じた最適溶液粘度や、焼結後の製品の使用目的などに応じて適宜選択することができるが、スプレー法を用いる場合には固形分で10～30%程度が一般的であり、20%前後が特に好ましい。本発明では、表裏両面に多孔性金属被膜が形成された板状体の金属基材を上記の分散液中に浸漬するこ

とにより、金属基材の両面に酸化チタン触媒粉末を塗布しても良い。尚、上記分散液を塗布した後の金属基材は、次工程（焼結工程）を行う前に予備乾燥を行い、予め溶剤を蒸発除去させるのが一般的である。

【0016】本発明における最終工程Cでは、前記工程Bで得られた金属基材を200～500°Cの温度で焼結するが、焼結温度の上限については金属基材の材質により適宜選択される。一方、焼結温度の下限は、工程Bで用いた塗料中の有機物質を灰化可能な温度以上であれば良く、例えば200°Cで24時間という焼結条件であっても良い。アルミニウムを金属基材として使用した場合には、その融点から450°C以下の焼結温度が好ましく、触媒活性な酸化チタン担持表面を得るのに適した最も一般的な焼結条件は、400°Cで60分間である。本発明における工程Cにおいて、光触媒効果を高めるのに適した焼結条件は、200～500°Cの温度範囲で、2～300分間の焼結時間である。

【0017】本発明では、バインダーとして使用した樹脂分を焼結することにより、酸化チタン触媒粉末が、金属基材における多孔性金属被膜の表面にも、多孔性金属被膜に存在する細孔の内部にも担持された構造の光触媒機能層が形成され、本発明の製法を用いることによって、触媒効果が非常に高い金属材料が得られる。上記の工程A～Cを含む本発明の製法により得られた金属基材にあっては、酸化チタン触媒粉末が、多孔性金属被膜の表面から、被膜厚さの40～90%程度の深さにまで侵入した状態で均一に付着されており、特定波長の光照射を受けた際に、非常に優れた光触媒機能（例えば有機物の分解など）が発揮される。

【0018】

【実施例】実施例1：本発明の金属基材の製造例（酸化チタンの粒径：30nm）

工程A：金属基材として、アルミニウム板（J I S A 1 0 5 0 P、50mm×50mm×厚さ2mm）を準備し、常法のアルカリ性洗浄液で脱脂し、蒸留水で洗浄した。この基材を、日本国特許第2912101号に記載されるプラズマ電解法に従って処理した。このプラズマ電解溶液の浴組成は、0.13モル/Lナトリウムイオン、0.28モル/Lアンモニウムイオン、0.214モル/Lリシン酸、0.238モル/L硼酸塩、0.314モル/Lフッ化物、0.6モル/Lヘキサメチレンテトラミン及び安定剤であり、塩化物イオンを含まないpH7.2に調整した電解質溶液である。電解条件は、電流密度200A/m²、電解液温度20±2°C、電解時間40分であり、最終電圧は約280Vであった。このプラズマ電解法により形成された多孔性セラミックス層の厚みは約30μmであった。尚、この多孔性セラミックス層に存在する細孔径は、SEM観察により、約1～20μmの細孔であることが確認された。

【0019】工程B：シリコーン含有塗料として、ハニ

一化成株式会社製の塗料（商品名：ハニセラン）を準備し、この塗料に、固形分で酸化チタン触媒含有量が10%となるようにして、市販の光触媒酸化チタン（ティカ株式会社製、粉体AMT-600、粒径30nm、アナタース）を添加し、均一に分散させて分散液を調製した。そして、得られた分散液を、前記工程Aで得られた金属基材の表面に、平滑面に塗布した際の膜厚が20μmとなる量で通常のエアースプレー法により塗布し、予備乾燥して、150°Cで20分間焼き付けを行った。

【0020】工程C：前記工程Bで得られた金属基材を焼成炉の中に入れ、400°Cで60分間焼結することにより、本発明の光触媒機能を有する金属基材を製造した。このようにして得られた金属基材の表面を分析したところ、多孔性金属被膜の表面だけでなく、多孔性金属被膜の細孔の内部にも酸化チタン触媒粉末が担持された構造であり、しかも、酸化チタン触媒が、多孔性金属被膜の厚さ（約30μm）の約80%の深さにまで均一に達して、細孔の内壁面に付着していることが確認された。

【0021】実施例2：本発明の金属基材の製造例（酸化チタンの粒径：30nm）

前記実施例1において使用した光触媒酸化チタン（ティカ株式会社製、粉体AMT-600）の代わりに、光触媒酸化チタン（ティカ株式会社製、ST-157、粒径20nm）を使用した以外は、全て実施例1と同様にして、本発明の光触媒機能を有する金属基材を製造した。このようにして得られた金属基材も、実施例1で得られた金属基材と同様の表面内部構造であることが確認された。

【0022】実施例3：本発明の金属基材の光触媒機能確認実験（有機物分解性能）

前記実施例1にて得られた本発明の金属基材の酸化チタン触媒担持表面（50mm×50mm）を、予め約100ppmの濃度に調整したアセトアルデヒドを含むテフロン（登録商標）テトラバッグ（1400cc）の中に入れ、20分間放置した後、これに540μW/cm²の強度の紫外線を照射して、アセトアルデヒド濃度の変化を10分間毎に90分間まで測定した。この実験結果を、図1に示す。図1には、アセトアルデヒド濃度の変化と共に分解速度も示されており、この実験結果から、紫外線照射を行う前にはアセトアルデヒド濃度の減少は見られないが、紫外線照射を開始すると、時間の経過と共にアセトアルデヒド濃度が急激に減少することが認められ、酸化チタン触媒が担持された本発明の金属基材は、その光触媒機能により、優れた有機物分解性能を発揮することが確認された。又、前記実施例2により得られた本発明の金属基材についての、実施例1と同様のアセトアルデヒド分解実験結果が図2に示されており、この結果からも、本発明の金属基材が優れたアセトアルデヒド分解性能を有することがわかる。

【0023】実施例4：本発明の金属基材の光触媒機能確認実験（色素分解性能）

前記実施例1及び実施例2で得られた本発明の金属基材について、この酸化チタン触媒担持面を10 ppmのメチレンブルー溶液に24時間浸漬し、取り出した直後から紫外線を連続的に照射して、酸化チタン触媒担持面の色を色差計にて一定時間ごとに測定し、着色を行う前の色からの色差△Eをそれぞれ算出した。この実験結果を図3に示す。図3には、酸化チタン触媒が担持された多孔性金属被膜を有する本発明の金属基材（実施例1及び2）の表面が、紫外線照射により脱色される様子が示されており、本発明の金属基材は、その光触媒機能により、優れた色素分解性能を発揮するものであることが確認された。

【0024】

【発明の効果】本発明の光触媒機能を有する金属基材の場合には、表面に形成された多孔性金属被膜の表面及び当該被膜の内部に酸化チタン触媒が担持されているので、単位面積（単位体積）当たりの触媒粉末の数が多

く、これにより、紫外線照射を受けた際に非常に優れた光触媒機能（殺菌効果、脱臭効果、汚染物質の分解など）が発揮される。本発明の金属基材は、その光触媒機能だけでなく、表面機械的強度にも優れ、かつ耐候性にも優れているので、種々の用途に利用可能であり、特に、外壁材に好適である。本発明の製造方法を用いることにより、このような光触媒機能を有した金属基材が比較的簡単な工程で製造することができ、市販されている光触媒用酸化チタン粉末の用途、適用分野を更に拡大することができる。

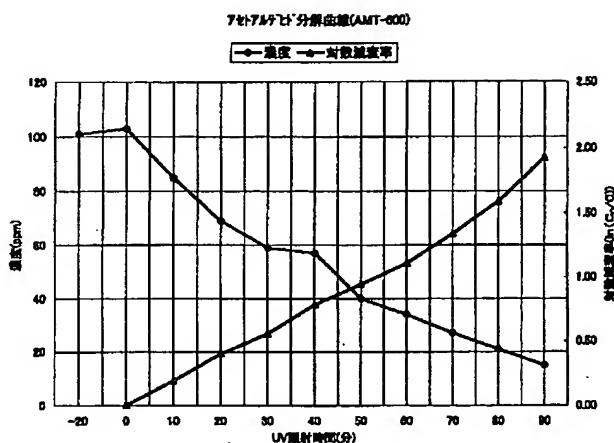
【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1で得られた本発明の金属基材のアセトアルデヒド分解曲線である。

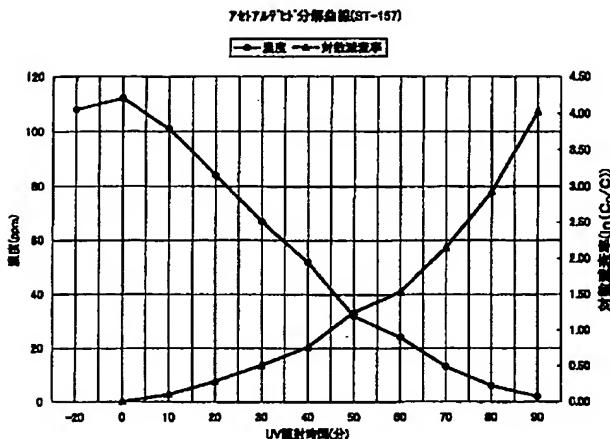
【図2】実施例2で得られた本発明の金属基材のアセトアルデヒド分解曲線である。

【図3】実施例1及び実施例2で得られた本発明の金属基材についての色素分解性能比較試験の結果を示すグラフである。

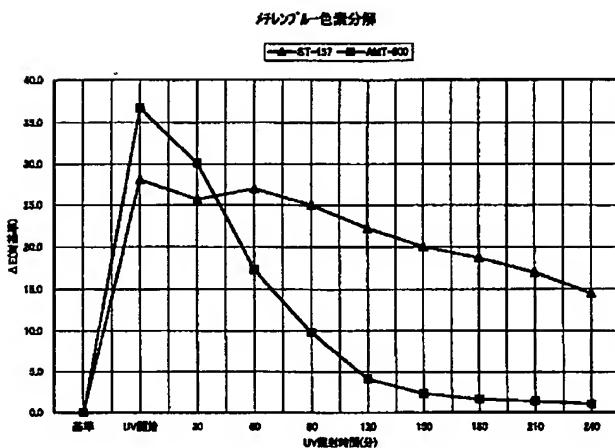
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51) Int.CI.7

C 25 D 11/02
11/04

識別記号

302

F I

C 25 D 11/02
11/04

テ-ゼ-ド' (参考)

302

(72) 発明者 藤原 審彦

京都府久世郡久御山町大字佐山小字新開地
51番地 株式会社中金久御山工場内

(7) 0 0 1 - 3 0 3 2 9 6 (P 2 0 0 1 - 7 撮 坑

F ターム(参考) 4F100 AA21B AB01A AB01B AB10
AH06B AK52B AT00A BA02
CC00B DE01B DJ10B EH462
EJ482 EJ612 JA20B JL08
JL08B YY00B
4G069 AA01 AA03 AA08 AA09 AA11
AA12 BA04A BA04B BA04C
BA17 BA48A BA48C BB04A
BB04B BB04C BC16B CA01
CA10 CA11 CA17 DA06 EB03
EB18X EC15X EC16X EC17X
FA04 FA05 FB23 FB42